PCT WELTORGANISATION FOR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Bûro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/31158 (51) Internationale Patentklassifikation 6: A1 C08G 18/08, 18/10 (43) Internationales 24. Juni 1999 (24.06.99) Veröffentlichungsdatum:

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/07753

(22) Internationales Anmeldedatum: 1. Dezember 1998 (01.12.98)

(30) Prioritätsdaten: 197 55 545.4

13. Dezember 1997 (13.12.97) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KAUFHOLD, Wolfgang [DE/DE]; Haferkamp 8, D-51061 Köln (DE). MULLER, Friedemann [DE/DE]; Am Steinacker 5, D-41470 Neuss (DE). BRAUER, Wolfgang [DE/DE]; Am Eselsdamm 1, D-51375 Leverkusen (DE). LIESENFELDER, Ulrich [DE/DE]; Mariyampolestrasse 41, D-51469 Bergisch Gladbach (DE). HEIDINGSFELD, Herbert [DE/DE]; Von Hasewinkelweg 8, D-50226 Frechen (DE).

AKTIENGE-BAYER (74) Gemeinsamer Vertreter: SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestlimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, 

ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR,

NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.

- (54) Title: METHOD FOR PRODUCING THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMERS
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON THERMOPLASTISCHEN POLYURETHANELASTOMEREN

#### (57) Abstract

The invention relates to a method for continuous production of thermoplastic polyurethane clastomers with improved homogeneity and fusing properties, whereby one or several polyisocyanates (A) and a mixture with a Zerewitinoff active hydrogen atom (B) consisting of B1) an equivalent 1-85 % (in relation to isocyanate groups in (A)) of one or several compounds with an average of at least 1.8 Zerewitinoff active hydrogen atoms and an average molecular weight  $M_n$  of 450-1000; B2) an equivalent 15-99 % (in relation to the isocyanate groups in A)) of one or several chain extenders with an average of at least 1.8 Zerewitinoff hydrogen atoms and a molecular weight of 60-400, in addition to 0-20 wt. % (in relation to the total amount of TPU) of other auxiliary agents and additives (C) are mixed in a homogeneous manner in a reactor over a maximum period of 5 seconds, whereby there is a temperature difference of <20° C between constituents (A) and (B) before they are brought together in the reactor.

#### (57) Zusammenfassung

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung thermoplastischer Polyurethanelastomere mit verbesserter Homogenität und verbessertem Aufschmelzverhalten, bei dem ein oder mehrere Polyisocyanate (A) und eine zerewitinoffaktive Wasserstoffatome aufweisende Mischung (B) aus B1) 1 bis 85 Aquivalent-%, bezogen auf die Isocyanatgruppen in (A), einer oder mehrerer Verbindungen mit im Mittel mindestens 1,8 zerewitinoffaktiven Wasserstoffatomen und einem mittleren Molekulargewicht Mn von 450 bis 10000, B2) 15 bis 99 Aquivalent-% (bezogen auf die Isocyanatgruppen in (A)) einer oder mehrerer Kettenverlängerungsmittel mit im Mittel mindestens 1,8 zerewitinoffaktiven Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 60 bis 400, sowie 0-20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an TPU, weiterer Hilfs- und Zusatzstoffe (C) in einem Reaktor innerhalb von maximal 5 Sekunden homogen vermischt werden, wobei die Temperaturen der Komponenten (A) und (B) vor der Zusammenführung im Reaktor eine Differenz < 20 °C aufweisen.

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	America	FI	Finnland	LT	Liumen	SK	Slowakei
AT	Osterreich	FR	Frankreich	LU	Lucenburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabon	LV	Lettland	SZ	Swasifand
A7.	Aserbaidschan	CB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Techad
BA	Bosnien-Herregowina	GB	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagasker	TJ	Tadschikistan
BB BE		GN	Grines	MK	Die chemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
	Belgien Burkina Faso	GR	Orierhenland	,	Republik Mazedonien	TR	Twkei
BF		HU	Ungara	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BG	Bulgarien	12	Iriznd	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BJ	Benin	1L	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BR	Brasilien		istraci Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
BY	Belarus	IS		MX	Mexiko		Amerika
CA	Kanada	17	Italien	NE	Niger	UZ.	Usbekistan
CF	Zentralafrikznische Republik	JP	Japan	-	Niederlande	VN	Vietnam
CC	Knago	KE	Kenia	NL NO		YU	Ingoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan		Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	Ln	Ziniozowe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portuga)		
cυ	Kuba	ΚZ	Kasachatan	RO	Rumbaica		
cz	Tschechische Republik	ıc	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	u	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dinemark	LK	Sri Lanka	\$E	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		
l							

# Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Polvurethanelastomeren

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Polyurethanelastomeren, die daraus resultierenden Produkte und ihre Verwendung.

5

10

15

20

25

30

Thermoplastische Polyurethane (TPU) finden eine breite Anwendung, weil sie gute Elastomereigenschaften aufweisen und leicht thermoplastisch weiterverarbeitet werden können. Durch geeignete Auswahl der Komponenten läßt sich eine große Variationsbreite mechanischer Eigenschaften erzielen. Eine Übersicht über TPU, ihre Eigenschaften und Anwendungen werden z.B. in Kunststoffe 68(1978)819. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe 35(1982)569; G. Becker, D. Braun: Kunststoff-Handbuch, Bd. 7 "Polyurethane" München, Wien, Carl Hanser Verlag 1983 gegeben. Einen Überblick über die Herstellverfahren gibt Plastikverarbeiter 40 (1989).

TPU werden aus zumeist linearen Polyolen, wie Polyester- oder Polyetherpolyolen, organischen Diisocyanaten und kurzkettigen zumeist difunktionellen Alkoholen (Kettenverlängerern) aufgebaut. Sie können diskontinuierlich oder kontinuierlich hergestellt werden.

Das kontinuierliche Extruderverfahren ist seit langem bekannt. Bei diesem Verfahren werden die Ausgangsstoffe in einen Schneckenreaktor dosiert, dort polyaddiert und anschließend in eine gleichmäßige Granulatform überführt (US-A 3 642 964, DE-C 23 02 564, DE-C 25 49 371, DE-A 32 30 009, EP-A 31 142).

Das Extruderverfahren ist vergleichsweise einfach, hat jedoch den Nachteil, daß die Ausgangsstoffe erst in dem Reaktor und unter Bedingungen gemischt werden, bei denen die Polyaddition breits eintritt, wodurch Inhomogenitäten und damit unerwünschte, nicht kontrollierbare Nebenreaktionen auftreten.

10

25

30

In EP-A 554 718 und EP-A 554 719 wird vorgeschlagen, das Extruderverfahren dadurch zu verbessern, daß die Ausgangsstoffe in einer Düse zusammengeführt und vor dem Eintritt in den Extruder gemischt werden. Da die Polyadditionsreaktion aber erst in dem Extruder stattfindet, weist auch das aus diesem Verfahren resultierende Produkt Inhomogenitäten auf, die besonders in Extrusionsprodukten wie Folien zum Tragen kommen.

Aus dem Stand der Technik sind ferner Herstellungsverfahren bekannt, bei denen die Ausgangsstoffe zunächst in einer Mischzone bei Temperaturen, bei denen keine Polyaddition eintritt, gemischt werden und anschließend in einer Reaktionszone, die die gewünschte Reaktionstemperatur aufweist, miteinander reagieren. Die Mischund die Reaktionszone werden vorzugsweise als Statikmischer ausgebildet (DE-A 28 23 762, EP-A 747 409, EP-A 747 408).

- Es wurde nun gefunden, daß TPU mit verbesserter Homogentität und verbessertem Aufschmelzverhalten erhalten werden, wenn die Differenz der Temperaturen der zu ihrer Herstellung eingesetzten Ausgangsstoffe vor der Vermischung möglichst klein ist.
- Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung thermoplastischer Polyurethanelastomere, bei dem

ein oder mehrere organische Isocyanate (A) und

eine zerewitinoffaktive Wasserstoffatome aufweisende Mischung (B) aus

B1) I bis 85 Äquivalent-%, bezogen auf die Isocyanatgruppen in (A), einer oder mehrerer Verbindungen mit im Mittel mindestens 1.8 zerewitinoffaktiven Wasserstoffatomen und einem mittleren Molekulargewicht  $\overline{M}_0$  von 450 bis 10000,

B2) 15 bis 99 Äquivalent-% (bezogen auf die Isocyanatgruppen in (A)) einer oder mehrerer Kettenverlängerungsmittel mit im Mittel mindestens 1,8 zerewitinoffaktiven Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 60 bis 400, sowie

5

10

15

0-20 Gew.-%. bezogen auf die Gesamtmenge an TPU, weiterer Hilfs- und Zusatzstoffe (C)

in einem Reaktor innerhalb von maximal 5 Sekunden homogen vermischt werden, wobei die Temperaturen der Komponenten (A) und (B) vor dem Eintritt in den Reaktor eine Differenz < 20°C aufweisen.

Als organische Isocyanate (A) können aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate oder beliebige Gemische dieser Polyisocyanate verwendet werden (vgl. HOUBEN-WEYL "Methoden der organischen Chemie", Band E20 "Makromolekulare Stoffe", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1987, S. 1587-1593 oder Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136).

Im einzelnen seien beispielhaft genannt: aliphatische Diisocyanate wie Ethylendi-20 isocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyant, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate wie Isophorondiisocyanat, 1,4-Cyclohexandiisocyanat. 1-Methyl-2,4-cyclohexandiisocyanat und 1-Methyl-2,6-cyclohexandiisocyanat sowic die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat. 2.4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat und 2.2'-Dicyclohexyl-25 methandiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, außerdem aromati-2,4-Toluylendiisocyanat. Gemische sche Diisocyanate. 2.4-Toluylendiisocyanat und 2.6-Toluylendiisocyanat. 4.4'-Diphenylmethandiisocyanat. 2.4'-Diphenylmethandiisocyanat und 2.2'-Diphenylmethandiisocyanat. Gemische aus 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat. 30 urethanmodifizierte flüssige 4.4'-Diphenylmethandiisocyanate oder 2,4'-DiphenylB2) 15 bis 99 Äquivalent-% (bezogen auf die Isocyanatgruppen in (A)) einer oder mehrerer Kettenverlängerungsmittel mit im Mittel mindestens 1,8 zerewitinoffaktiven Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 60 bis 400, sowie

5

10

15

20

25

30

0-20 Gew.-%. bezogen auf die Gesamtmenge an TPU, weiterer Hilfs- und Zusatzstoffe (C)

in einem Reaktor innerhalb von maximal 5 Sekunden homogen vermischt werden, wobei die Temperaturen der Komponenten (A) und (B) vor dem Eintritt in den Reaktor eine Differenz < 20°C aufweisen.

Als organische Isocyanate (A) können aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate oder beliebige Gemische dieser Polyisocyanate verwendet werden (vgl. HOUBEN-WEYL "Methoden der organischen Chemie", Band E20 "Makromolekulare Stoffe", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1987, S. 1587-1593 oder Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136).

Im einzelnen seien beispielhaft genannt: aliphatische Diisocyanate wie Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyant, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate wie Isophorondiisocyanat, 1,4-Cyclohexandiisocyanat, 1-Methyl-2,4-cyclohexandiisocyanat und 1-Methyl-2,6-cyclohexandiisocyanat sowic die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat. 2.4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat und 2.2'-Dicyclohexylmethandiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, außerdem aromati-2.4-Toluylendiisocyanat. Gemische wie Diisocyanate. sche 2.4-Toluylendiisocyanat und 2,6-Toluylendiisocyanat. 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2.4'-Diphenylmethandiisocyanat und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat. Gemische aus 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat. urethanmodifizierte flüssige 4.4'-Diphenylmethandiisocyanate oder 2.4'-Diphenyl-

10

15

20

methandiisocyanate, 4,4'-Diisocyanatodiphenylethan-(1,2) und 1,5-Naphthylendiisocyanat. Vorzugsweise verwendet werden 1.6-Hexamethylendiisocyanat, 1.4-Cyclohexandiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat-Isomerengemische mit einem 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat-gehalt von mehr als 96 Gew.-% und insbesondere 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 1.5-Naphthylendiisocyanat. Die genannten Diisocyanate können einzeln oder in Form von Mischungen untereinander zur Anwendung kommen. Sie können auch zusammen mit bis zu 15 Mol-% (berechnet auf Gesamt-Diisocyanat) eines Polyisocyanates verwendet werden, es darf aber höchstens soviel Polyisocyanat zugesetzt werden, daß ein noch thermoplastisch verarbeitbares Produkt entsteht. Beispiele für Polyisocyanate sind Triphenylmethan-4,4',4"-triisocyanat und Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate.

Zerewitinoff-aktive Verbindungen (B1), die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, sind solche mit im Mittel mindestens 1,8 bis 3,0 zerewitinoff-aktiven Wasserstoffatomen und einem mittleren Molekulargewicht  $\overline{M}_n$  von 450 bis 10000.

Eingeschlossen sind neben Aminogruppen. Thiolgruppen oder Carboxylgruppen aufweisenden Verbindungen insbesondere zwei bis drei, bevorzugt zwei Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, speziell solche mit mittleren Molekulargewichten  $\overline{M}_a$  von 450 bis 6000, besonders bevorzugt solche mit einem mittleren Molekulargewicht  $\overline{M}_a$  von 600 bis 4500, z.B. Hydroxylgruppen aufweisende Polyester, Polyether, Polycarbonate und Polyesteramide.

25

30

Geeignete Polyether-Diole können dadurch hergestellt werden, daß man ein oder mehrere Alkylenoxide mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest mit einem Startermolekül, das zwei aktive Wasserstoffatome gebunden enthält, umsetzt. Als Alkylenoxide seien z.B. genannt: Ethylenoxid, 1.2-Propylenoxid, Epichlorhydrin und 1.2- Butylenoxid und 2.3-Butylenoxid. Vorzugsweise Anwendung finden Ethylenoxid. Propylenoxid und Mischungen aus 1.2-Propylenoxid und Ethylenoxid. Die

10

15

20

25

30

PCT/EP98/07753

Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, Aminoalkohole, wie N-Alkyl-diethanolamine, beispielsweise N-Methyl-diethanolamin und Diole wie Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol. Gegebenenfalls können auch Mischungen von Startermolekülen eingesetzt werden. Geeignete Polyetherole sind ferner die hydroxylgruppenhaltigen Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans. Es können auch trifunktionelle Polyether in Anteilen von 0 bis 30 Gew.-% bezogen auf die bifunktionellen Polyether eingesetzt werden, jedoch höchstens in solcher Menge, daß ein noch thermoplastisch verarbeitbares Produkt entsteht. Die im wesentlichen linearen Polyether-Diole besitzen vorzugsweise mittlere Molekulargewichte  $\overline{M}_n$  von 450 bis 6000. Sie können sowohl einzeln als auch in Form von Mischungen untereinander zur Anwendung kommen.

Geeignete Polyester-Diole können beispielsweise aus Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, und mehrwertigen Alkoholen hergestellt werden. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: aliphatische Dicarbonsäuren wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure, oder aromatische Dicarbonsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Dicarbonsäuren können einzeln oder als Gemische, z.B. in Form einer Bernstein-, Glutar- und Adipinsäuremischung, verwendet werden. Zur Herstellung der Polyester-Diole kann es gegebenfalls vorteilhaft sein, anstelle der Dicarbonsäuren die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie Carbonsäurediester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest, Carbonsäureanhydride oder Carbonsäurechloride zu verwenden. Beispiele für mehrwenige Alkohole sind Glykole mit 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, 2:B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,3-Propandiol oder Dipropylenglykol. Je nach den gewünschten Eigenschaften können die mehrwertigen Alkohole allein oder in Mischung untercinander verwendet werden. Geeignet sind serner Ester der Kohlensäure mit den genannten Diolen, insbesondere solchen mit 4 bis 6 Kohlenstoff-

10

15

20

25

30

Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, Aminoalkohole, wie N-Alkyl-diethanolamine, beispielsweise N-Methyl-diethanolamin und Diole wie Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol. Gegebenenfalls können auch Mischungen von Startermolekülen eingesetzt werden. Geeignete Polyetherole sind ferner die hydroxylgruppenhaltigen Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans. Es können auch trifunktionelle Polyether in Anteilen von 0 bis 30 Gew.-% bezogen auf die bifunktionellen Polyether eingesetzt werden, jedoch höchstens in solcher Menge, daß ein noch thermoplastisch verarbeitbares Produkt entsteht. Die im wesentlichen linearen Polyether-Diole besitzen vorzugsweise mittlere Molekulargewichte  $\overline{M}_n$  von 450 bis 6000. Sie können sowohl einzeln als auch in Form von Mischungen untereinander zur Anwendung kommen.

Geeignete Polyester-Diole können beispielsweise aus Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, und mehrwertigen Alkoholen hergestellt werden. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: aliphatische Dicarbonsäuren wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure. Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure, oder aromatische Dicarbonsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Dicarbonsäuren können einzeln oder als Gemische, z.B. in Form einer Bernstein-, Glutar- und Adipinsäuremischung, verwendet werden. Zur Herstellung der Polyester-Diole kann es gegebenfalls vorteilhast sein, anstelle der Dicarbonsäuren die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie Carbonsäurediester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest, Carbonsäureanhydride oder Carbonsäurechloride zu verwenden. Beispiele für mehrwertige Alkohole sind Glykole mit 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, z:B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol. 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol. 1,3-Propandiol oder Dipropylenglykol. Je nach den gewünschten Eigenschaften können die mehrwertigen Alkohole allein oder in Mischung untereinander verwendet werden. Geeignet sind ferner Ester der Kohlensäure mit den genannten Diolen, insbesondere solchen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie 1,4-Butandiol oder 1,6-Hexandiol, Kondensationsprodukte von  $\omega$ -Hydroxycarbonsäuren wie  $\omega$ -Hydroxycapronsäure oder Polymerisationsprodukte von Lactonen, z.B gegebenenfalls substituierten  $\omega$ -Caprolactonen. Als Polyester-Diole vorzugsweise verwendet werden Ethandiol-polyadipate, 1,4-Butandiolpolyadipate, Ethandiol-1,4-butandiolpolyadipate. 1,6-Hexandiol-neopentylglykolpolyadipate, 1,6-Hexandiol-1,4-butandiolpolyadipate und Polycaprolactone. Die Polyester-Diole besitzen bevorzugt mittlere Molekulargewichte  $\overline{M}_n$  von 450 bis 6000 und können einzeln oder in Form von Mischungen untereinander zur Anwendung kommen.

Zerewitinoff-aktive Verbindungen (B2) sind sogenannte Kettenverlängerungsmittel und besitzen im Mittel 1,8 bis 3,0 zerewitinoff-aktive Wasserstoffatome und haben ein Molekulargewicht von 60 bis 400. Hierunter versteht man neben Aminogruppen. Thiolgruppen oder Carboxylgruppen aufweisenden Verbindungen solche mit zwei bis drei, bevorzugt zwei Hydroxylgruppen.

15

20

25

30

5

10

Als Kettenverlängerungsmittel werden vorzugsweise aliphatische Diole mit 2 bis 14 Kohlenstoffatomen eingesetzt, wie z.B. Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol und Dipropylenglykol. Geeignet sind jedoch auch Diester der Terephthalsäure mit Glykolen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen. z.B. Terephthalsäure-bis-ethylenglykol oder Terephthalsäure-bis-1,4-butandiol, Hydroxyalkylenether des Hydrochinons, z.B. 1,4-Di(β-hydroxyethyl)-hydrochinon, ethoxylierte Bisphenole, z.B. 1,4-Di(β-hydroxyethyl)-bisphenol A, (cyclo)aliphatische Diamine, wie Isophorondiamin. Ethylendiamin, 1,2-Propylendiamin, 1,3-Propylendiamin. N-Methyl-propylen-1,3-diamin, N,N'-Dimethylethylendiamin und aromatische Diamine, wie 2,4-Toluylendiamin. 2.6-Toluylendiamin, 3,5-Diethyl-2,4-toluylendiamin oder 3,5-Diethyl-2,6-toluylendiamin oder primäre mono-, di-, tri- oder tetraalkylsubstituierte 4,4'-Diamino-diphenylmethane. Besonders bevorzugt werden als Kettenverlängerer Ethandiol. 1,4-Di(β-hydroxyethyl)-hydrochinon oder 1,4-Di(β-hydroxyethyl)-hydrochinon oder 1,4-Di(β-hydroxyethyl)-bisphenol A verwendet. Es können auch Gemische der oben genann-

ten Kettenverlängerer eingesetzt werden. Daneben können auch kleinere Mengen an Triolen zugesetzt werden.

7

Gegenüber Isocyanaten monofunktionelle Verbindungen können in Anteilen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf TPU, als sogenannte Kettenabbrecher eingesetzt werden. Geeignet sind z.B. Monoamine wie Butyl- und Dibutylamin, Octylamin, Stearylamin, N-Methylstearylamin, Pyrrolidin, Piperidin oder Cyclohexylamin, Monoalkohole wie Butanol, 2-Ethylhexanol, Octanol, Dodecanol, Stearylalkohol, die verschiedenen Amylalkohole, Cyclohexanol und Ethylenglykolmonomethylether.

10

15

20

25

30

5

Die gegenüber Isocyanat reaktiven Substanzen müssen so gewählt werden, daß ihre mittlere Funktionalität zwei nicht überschreitet, wenn thermoplastisch verarbeitbare Polyurethanelastomere hergestellt werden sollen. Falls höherfunktionelle Verbindungen eingesetzt werden, muß durch monofunktionelle Verbindungen die Gesamtfunktionalität herabgesetzt werden.

Die relativen Mengen der Verbindungen (B1) und (B2) in (B) werden bevorzugt so gewählt, daß das Verhältnis der Summe der Isocyanatverbindungen in (A) zu der Summe der zerewitinoffaktiven Wasserstoffatome in (B) 0,9:1 bis 1,2:1 beträgt. bevorzugt 0,95:1 bis 1,1:1.

Die erfindungsgemäßen, thermoplastischen Poyurethanelastomere können als Hilfsund Zusatzstoffe (C) bis zu maximal 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an TPU, der üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Typische Hilfs- und Zusatzstoffe sind Katalysatoren. Pigmente, Farbstoffe. Flammschutzmittel. Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse. Weichmacher, Gleit- und Entformungsmittel. fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen sowie Füllstoffe und deren Mischungen.

Geeignete erfindungsgemäße Katalysatoren sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen tertiären Amine, wie z.B. Triethylamin, Dimethylcyclo-

PCT/EP98/07753

8

hexylamin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylpiperazin. 2-(Dimethylamino-ethoxy)ethanol, Diazabicyclo[2,2,2]octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen oder Zinnverbindungen wie Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat oder Dibutylzinndilaurat oder ähnliche. Bevorzugte Katalysatoren sind organische Metallverbindungen, insbesondere Titansäureester, Eisen- und Zinnverbindungen. Die Gesamtmenge an Katalysatoren in den erfindungsgemäßen TPU beträgt in der Regel etwa 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an TPU.

10

15

20

5

Beispiele für weitere Zusatzstoffe sind Gleitmittel, wie Fettsäureester, deren Metallseifen, Fettsäureamide, Fettsäureesteramide und Siliconverbindungen, Antiblockmittel, Inhibitoren, Stabilisatoren gegen Hydrolyse, Licht, Hitze und Verfärbung, Flammschutzmittel. Farbstoffe, Pigmente, anorganische und/oder organische Füllstoffe und Verstärkungsmittel. Verstärkungsmittel sind insbesondere faserartige Verstärkungsstoffe wie z.B. anorganische Fasern, die nach dem Stand der Technik hergestellt werden und auch mit einer Schlichte beaufschlagt sein können. Nähere Angaben über die genannten Hilfs- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur, beispielsweise der Monographie von J.H. Saunders und K.C. Frisch "High Polymers", Band XVI, Polyurethane. Teil 1 und 2, Verlag Interscience Publishers 1962 bzw. 1964, dem Taschenbuch für Kunststoff-Additive von R.Gächter u. H.Müller (Hanser Verlag München 1990) oder der DE-A 29 01 774 zu entnehmen.

25

30

Die Komponenten (A) und (B) werden in einem Reaktor innerhalb einer Zeitspanne von maximal 5 Sekunden homogen vermischt. Bevorzugt sollte die Durchmischung unter geringer Rückvermischung erfolgen. Eine homogene Durchmischung im Sinne der Erfindung bedeutet. daß die Konzentrationsverteilung der Komponenten (A) und (B) und des Reaktionsprodukts in der Mischung eine relative Standardabweichung von weniger als 5% aufweist. Eine geringe Rückvermischung im Sinne dieser Erfindung bedeutet. daß das Verweilzeitverhalten in dem Reaktor dem einer Serie von ≥ 10 idealen Rührkesseln (Rührkesselkaskade) entspricht.

Bevor die Komponenten (A) und (B) kontinuierlich in den Reaktor eingeleitet werden, müssen sie getrennt voneinander, vorzugsweise in einem Wärmetauscher, auf eine Temperatur zwischen 60 und 220°C, vorzugsweise zwischen 90 und 190°C erwärmt werden. Erfindungsgemäß wesentlich ist, daß sich die Temperaturen der beiden Komponenten (A) und (B) vor der Zusammenführung im Reaktor um weniger als 20°C unterscheiden. Vorzugsweise sollte die Temperaturdifferenz zwischen den Komponentenströmen (A) und (B) < 10°C, besonders bevorzugt < 5°C sein.

Die so erhaltene Mischung wird dann in einem beliebigen Reaktor, vorzugsweise einem Extruder oder einem Reaktionsrohr. zum TPU umgesetzt.

Erfindungsgemäß wird die Polyaddition vorzugsweise in einem isolierten und vorzugsweise beheizbaren Statikmischer durchgeführt. Dieser hat den Vorteil, daß er keine beweglichen Teile aufweist und daß eine homogene, nahezu rückvermischungsfreie Durchmischung in kürzester Zeit erfolgt. Erfindungsgemäß einsetzbare Statikmischer sind in Chem.-Ing. Techn. 52, Nr.4 auf den Seiten 285-291 sowie in "Mischen von Kunststoff und Kautschukprodukten", VDI-Verlag, Düsseldorf 1993 beschrieben.

20

15

. 5

Bevorzugt werden Statikmischer gemäß DE-C 23 28 795 eingesetzt. Die Statikmischer weisen bevorzugt ein Länge/Durchmesserverhältnis von 8:1 bis 16:1, besonders bevorzugt von 10:1 bis 14:1 auf. Es ergibt sich eine Verweilzeit in dem Statikmischer von < 5 Sekunden, bevorzugt < 2.5 Sekunden. Die Statikmischer werden vorzugsweise aus Edelstahl, besonders bevorzugt aus V4A gefertigt.

25

30

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren in einem Zweiwellenextruder, dessen Wellen bevorzugt gleichen Drehsinn aufweisen, durchgeführt. In diesem Fall kann der erste Teil des Extruders auch zum Autheizen der Isocyanatkomponente (A) verwendet werden.

15

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte TPU kann gegebenenfalls weiter bearbeitet werden, z.B. durch Temperung des Polymers in Form von Platten oder Blöcken, Zerkleinerung oder Granulierung in Schreddern oder Mühlen, Entgasung sowie Granulierung unter Aufschmelzen. Bevorzugt wird das Polymer durch ein Aggregat zur kontinuierlichen Entgasung und Strangbildung geführt. Bei diesem Aggregat kann es sich z.B. um eine Mehrwellenschneckenmaschine handeln, die möglichst mit keinen oder nur mit wenigen Knetelementen bestückt ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner die mit dem erfindungsgemäßen

Verfahren erhaltenen thermoplastischen Polyurethanelastomeren. Es muß als überraschend angesehen werden, daß die erfindungsgemäß hergestellten Formmassen eine größere Homogenität und ein besseres Aufschmelzverhalten aufweisen.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäß erhaltenen thermoplastischen Polyurethanelastomeren zur Herstellung von Folien und leicht aufschmelzenden Coextrusionstypen, wie Kaschierungen. Kalandrierungen, Schmelzkleber und für Powder-Slush-Coextrusionstypen verwendet.

### Beispiele

#### Beispicł 1

In einen Statikmischer wurden getrennt voneinander 1630 g/h MDI und 2685 g/h eines Gemisches aus Polybutandioladipat (mittleres Molekulargewicht M<sub>n</sub> = 800), das 200 ppm Zinndioctoat enthielt, und Butandiol im Gewichtsverhältnis 6.9:1 dosiert. Das MDI und Polyol/Butandiol-Gemisch hatten jeweils eine Temperatur von 140±10°C. Die Vermischung der Komponenten erfolgte in einem rundherum beheizten Statikmischer (Typ SMX, Sulzer AG) mit einem Durchmesser von 6 mm, einer Länge von 6 cm und eine Scherrate von 500 s<sup>-1</sup>; die Reaktion wurde in einem Reaktionsrohr mit Mischelementen zu Ende geführt.

Mit diesem Verfahren konnte mehr als 90 Minuten lang TPU produziert werden, ohne daß ein Druckanstieg in dem Statikmischer beobachtet wurde.

### Beispiel 2

Dieser Versuch wurde analog Beispiel 1 durchgeführt, mit dem Unterschied, daß die Temperatur der Eduktströme 160±5°C betrug. Auch bei diesen Bedingungen konnte mehr als 90 Minuten lang TPU produziert werden, ohne daß ein Druckanstieg in dem Statikmischer beobachtet wurde.

#### Beispiel 3 (Vergleich)

25

30

15

20

In einer Reaktionsextrusionsanlage vom Typ ZSK 83 wurde folgendes Temperaturprofil vorgegeben: Gehäuse 1-4: 120°C. Gehäuse 5-9: keine Temperaturvorgabe. Gehäuse 10-13: 120°C, Kopf: 200°C. Es wurde die Rezeptur aus Beispiel 1 verwendet, die Drehzahl betrug 300 U/min, der Durchsatz 600 kg/h. In Gehäuse 1 wurde MDI dosiert. Die Temperatur des MDI betrug eingangs Gehäuse 5 ca. 90°C. In Ge-

häuse 5 wurde das Polyol/Butandiol-Gemisch mit einer Temperatur von 140°C dosiert.

Die Ergebnisse der Beispiele 1 und 2 sowie des Vergleichsbeispiels 3 sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Rekristallisationstemperatur wurde durch DSC-Messung mit einem Kalorimeter vom Typ Perkin Elmer DSC 7 bestimt. Das im Vergleichsbeispiel erhaltene Produkt weist bei der DSC-Messung ein Peakmaximum bei einer höheren Temperatur auf.

Während der Schmelzindex-MVR bei den in den erfindungsgemäßen Beispielen hergestellten TPU bei einer Erhöhung der Temperatur von 190°C auf 200°C nur um den Faktor 2 ansteigt, erhöht sich dieser Wert im Vergleichsbeispiel um den Faktor 5. Die geringere Temperaturabhängigkeit des Schmelzindex-MVR (Verhältnis MVR-200°C zu MVR-190°C) und die höheren MVR-Werte der erfindungsgemäß hergestellten TPU zeigen ein verbessertes Aufschmelzverhalten an.

Tabelle 1:

20

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3 (Vergleich)
Rekristallisationstemperatur T <sub>c</sub> [°C]	85	87	102
Schmelzindex-MVR ** (190°C) [g/10 min]	27	25	4,7
Schmelzindex-MVR ** (200°C) [g/10 min]	55	52	20,3

\*\*gemessen nach ASTM D 1238

# Beispiel 4 (Vergleich)

Der Versuch wurde analog Beispiel 1 durchgeführt, jedoch betrug die Temperatur des MDI am Eintritt 60°C und die des Polyol/Butandiol-Gemisches 140°C. Nach

etwa 10-15 min war der Druck in dem Statikmischer bereits auf >50 bar angestiegen, so daß das Experiment abgebrochen werden mußte.

Bei der technisch üblichen hohen Temperaturdifferenz von 80°C zwischen den Ausgangskomponenten beobachtet man verstärkt Inhomogenitäten aufgrund schlechterer Durchmischung. Dies führt über Vernetzungsreaktionen bzw. vorzeitige Kristallitausscheidungen zum Zuwachsen der Statikmischer.

### Beispiel 5

10

15

5

In einen Statikmischer wurden 1194 g/h HDI und 3800 g/h eines Gemisches aus Polytetrahydrofuran (mittleres Molekulargewicht  $\overline{M}_n$  = 1000) und Butandiol im Gewichtsverhältnis 11,5:1 getrennt dosiert. Die Temperaturen von HDI und Polyol/Butandiol-Gemisch betrugen jeweils 90±10°C. Zur Mischung wurde ein rundherum beheizter Statikmischer (Typ SMX, Sulzer AG) mit einem Durchmesser von 6 mm, eine Länge von 6 cm und eine Scherrate von 500 s<sup>-1</sup> eingesetzt; die Reaktion wurde in einem Extruder zu Ende geführt.

# Beispiel 6 (Vergleich)

20

Der Versuch wurde analog Beispiel 5 durchgeführt, jedoch wurde dem Reaktor HDl mit einer Temperatur von 23°C und Polyol-Mischung mit einer Temperatur von 80°C zudosiert.

Die Ergebnisse von Beispiel 5 und Vergleichsbeispiel 6 sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Es zeigt sich, daß das nach dem erfinderischen Verfahren produzierte TPU ein verbessertes Aufschmelzverhalten aufweist. Die geringere Streuung der Einzelwerte des Schmelzindex-MVR innerhalb einer Messung bei dem erfindungsgemäß hergestellten Produkt läßt eine größere Homogenität erkennen.

### Tabelle 2:

	Beispiel 5	Beispiel 6 (Vergleich)
Rekristallisationstemperatur T <sub>e</sub> [°C]	68	78
Schmelzpunkt [°C]	180	190
Schmelzindex-MVR * bei 190°C [g/10 min]	49,6±2	55 (Streuung 32-60)

<sup>\*</sup>gemessen nach ASTM D 1238.

5

## Beispiele 7-10

TPU-Rezeptur:

1,0 mol

Polybutylenadipat, M<sub>n</sub> = 840 g/mol

10 1,3 mol

1.4-Butandiol

2,3 mol

MDI

200 ppm

Zinndioctoat (bezogen auf Polybutylenadipat)

0,2 Gew.-% Loxamid (bezogen auf die Gesamtmenge an TPU)

Die Komponenten wurden in einen Extruder vom Typ ZSK 83 dosiert, der mit einer Drehzahl von 300 U/min und einem Durchsatz von 600 kg/h betrieben wurde. Die durch die Gehäusetemperaturen des Extruders vorgegebenen Temperaturprofile sind in Tab. 3 zusammengestellt. Bei den Beispielen 7-9 wurde MDI in das erste Gehäuse und das Polyolgemisch aus Polybutylenadipat und 1,4-Butandiol in das 5. Gehäuse des Extruders dosiert. Die Temperatur des MDI betrug in Beispiel 7 ca 60°C. in Beispiel 8 ca. 120°C. in Beispiel 9 ca. 130°C. In Beispiel 10 wurde das MDI auf 130°C erhitzt. das Polyolgemisch auf 140°C. dann wurden beide Eduktströme in das erste Gehäuse geführt. Der Katalysator wurde jeweils dem Polyolgemisch zugegeben, Loxamid dem Isocyanat beigemischt.

Tabelle 3: Vorgabe Schneckengehäusetemperaturen

<b>5</b> : ::1	7	8	9	10
Beispiel	′	°	7	10
Geh. I	80°C	140°C	140°C	keine
2	80°C	140°C	140°C	keine
3	80°C	140°C	140°C	keine
4	keine	140°C	140°C	keine
5	keine	keine	keine	keine
6	keine	keine	keine	keine
7	keine	keine	keine	keine
8	keine	keine	keine	keine
9	keine	keine	keine	keine
10	keine	100°C	100°C	100°C
11	keine	100°C	100°C	100°C
12	150°C	120°C	120°C	100°C
13	100°C	120°C	120°C	100°C
Kopf	200°C	200°C	200°C	200°C

Aus den erhaltenen Produkten wurden auf einer Extrusionsblasfolienanlage Folien hergestellt. Das TPU-Granulat wurde in einem Einwellen-Extruder vom Typ 30/25D Plasticorder PL 2000-6 (Fa. Brabender) aufgeschmolzen (Dosierung 3 kg/h, Temperaturen 185-205°C) und durch einen Folienblaskopf zu einer Schlauchfolie extrudiert. Der 100%-Modul des Produktes wurde nach DIN 53504/NS1 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

10

# Tabelle 4:

Beispiel	Temperatur	Temperatur	Folieneigenschaften:	100%-Modul
	Polyolgemisch	MDI	Stippen / Struktur	
7*	150°C	50°C	viele / sehr stark	12
8*	140°C	120°C	einige / deutlich	11
9	140°C	130°C	wenig / wenig	11
10	140°C	130°C	keine / keine	11

16

<sup>\*</sup> nicht erfindungsgemäße Vergleichsbeispiele

#### Patentansprüche

 Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung thermoplastischer Polyurethanelastomere, bei dem

5

ein oder mehrere Polyisocyanate (A) und

eine zerewitinoffaktive Wasserstoffatome aufweisende Mischung (B) aus

10

B1) I bis 85 Äquivalent-%, bezogen auf die Isocyanatgruppen in (A), einer oder mehrerer Verbindungen mit im Mittel mindestens 1,8 zerewitinoffaktiven Wasserstoffatomen und einem mittleren Molekulargewicht  $\overline{M}_n$  von 450 bis 10000,

15

B2) 15 bis 99 Äquivalent-% (bezogen auf die Isocyanatgruppen in (A)) einer oder mehrerer Kettenverlängerungsmittel mit im Mittel mindestens 1,8 zerewitinoffaktiven Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 60 bis 400, sowie

20

0-20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an TPU, weiterer Hilfsund Zusatzstoffe (C)

25

in einem Reaktor innerhalb von maximal 5 Sekunden homogen vermischt werden, wobei die Temperaturen der Komponenten (A) und (B) vor der Zusammenführung im Reaktor eine Differenz < 20°C aufweisen.

 Verfahren gemäß Anspruch 1,bei dem die Temperatur der Komponenten (A) und (B) vor dem Eintritt in den Reaktor zwischen 60°C und 220°C beträgt.

30

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem der Reaktor ein Statikmischer ist.

- Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Statikmischer ein Längen/Durchmesser-Verhältnis im Bereich von 8:1 bis 16:1 aufweist.
- 5 5. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem der Reaktor ein Zweiwellenextruder ist.
- Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem die erhaltene Mischung in einem Extruder oder Rohrreaktor zum thermoplastischen Polyurethanelastomer umgesetzt wird.
  - 7. Thermoplastische Polyurethanelastomere hergestellt nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1.
- 15 8. Verwendung der gemäß Anspruch 1 hergestellten thermoplastischen Polyurethanelastomere zur Herstellung von Folien, Kaschierungen, Kalandrierungen, Schmelzkleber und Powder-Slush-Coextrusionstypen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In Itlanal Application No PCT/EP 98/07753

A CLASSIF	CO8G18/08 CO8G18/10		
Accordana to	international Potent Classification (IPC) or to both national classificati	on and IPC	
B. FIELDS			
	cumentation searched (classification system lottowed by classification ${\tt C08G}$	sympola)	
Occumentati	on searched other than minimum documentation to the extent that sur	ch documents are included in the helds se	arched
Electronic ac	ota base consulted during the international search (name of data base	and, where practical, search terms used	
C 00CHI	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category ·	Cdation of document, with indication, where appropriate, of the rele	vari passages	Relevant to daim No.
X	EP 0 747 408 A (BAYER AG) 11 Dece cited in the application see page 5, line 25 - page 5, lin see claim 1		1-8
X	EP 0 747 409 A (BAYER AG) 11 Dece cited in the application see page 5, line 15 - page 5, lin see claim 1		1-8
X	DE 28 23 762 A (PLATE BONN GMBH) 14 December 1978 see page 7, line 28 - page 9. lin see examples 1-4	ne 8	1-3,7,8
X	EP 0 708 124 A (BASE SCHWARZHEIDE 24 April 1996 see claim 1	E GMBH)	1,2,5,7,
Fu	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	) in annex.
'Special of 'A" docur cons	categories of cred documents :  nem defining the general state of the lain which is not licered to be of particular reference if document but pubblished on or after the international	The later document published after the unit or principly date and not in conflict will called to understand the principle or invention.  The document of particular reservance; the cannot be considered novel or cannot be	h the application but the underlying the claimed invention
O, speci tyst which	patie nard which may throw doubts on priority claim(s) or this clad to establish the publication date of another inon or other special (esson (85 specified) mem relearing to an oral disclosure, use, exhibition or	involve an inventive step when the c Y' document of particular relevance; the cannot be considered to involve an document is combined with one or of ments, such combination being obvi	claimed tryention riventive allop when the nore other auch docu-
D. quan	ir means ment pubbshed pitor to the international liting date but I man the onorthy date claimed	on the ent.  3" document member of the same pater	ni tamdy
Date of tr	e actual completion of the international search	Date of mailing of the international s	earch report
	29 March 1999	08/04/1999	
Name an	g maxing address of the ISA European Patern Office, P. 9, 5918 Patentiaan 2 11, - 2280 MV Riiswejk	Authorized officer	
	Tel. (-31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo ni.	Heidenhain. R	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

tet donal Application No PCT/EP 98/07753

Patent document cited in search report		Publication date		atent family member(s)	Publication date
EP 0747408	Α	11-12-1996	DE 19520731 A		12-12-1996
• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •			CA	21 <b>7805</b> 5 A	08-12-1996
			JP	8337627 A	24 <b>-</b> 12-1996
			US	5739252 A	14-04-1998
EP 0747409	 A	11-12-1996	0E	19520732 A	12-12-1996
EI (7777405			CA	2178056 A	08-12-1996
			JP	8337630 A	24-12-1996
DE 2823762	A	14-12-1978	AT	387777 A	15-10-1978
DC 1023/01	^		AT	350269 B	25-05-1979
EP 0708124	Α	24-04-1996	DE	4437586 A	25-04-1996
CI 0/00164	••	2	CA	2160953 A	21-04-1996
			JР	8188634 A	23-07-1996
			ÜS	5621024 A	15-04-1997

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ti ationales Aktenzerchen
PCT/EP 98/07753

		PUI/EF 90	/0//33
A. XLASSIFIZIE IPK 6 C	RUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES 08G18/08 C08G18/10		
****	International of Recharche konsultaria gehorende Veroltendoraurgen, soned diesa urter die rechercherfen Gebiete tall an internationalen Recharche konsultaria ellektronische Dasindenk (hamie der Datardank und evit, verwendels Suchbegnite)  EENTLICH ANGESEMENE UNTERLAGEN  EENTLICH ANGESEMENE UNTERLAGEN  Basechnung der Veröftentlichung, sowed erfordenden unter Angabe der in Betracht kommenden Tech  Besechnung der Veröftentlichung, sowed erfordenden unter Angabe der in Betracht kommenden Tech  EP 0 747 408 A (BAYER AG)  11. Dezember 1996  in der Anmeldung erwähnt  siehe Seite 5, Zeite 25 – Seite 5, Zeitle  35  siehe Anspruch 1  EP 0 747 409 A (BAYER AG)  11. Dezember 1996  in der Anmeldung erwähnt  siehe Seite 5, Zeitle 15 – Seite 5, Zeitle  35  siehe Anspruch 1  DE 28 23 762 A (PLATE BONN GMBH)  14. Dezember 1978  siehe Seite 7, Zeitle 28 – Seite 9, Zeitle 8  siehe Beisptele 1-4  ——/—  In Varorifentlichungen sind der Fontsettung von Felo C tu  Inchara.  In der Angegobenen veröftentlichungsleich in der Angegoben der veröftentlichung der veröftentlicher veröftentlichen veröftentlicher veröftentlichen veröf		
<b>**</b>			
Withtend der untermationatien Recherche konsultierte elektromische Osienbank (Name der Obserbank: und eint. verwendete Suchtbeginnte)			
IMSh	Canhagha koosuliinda elektroperna Oslomaak rika	ma der Dalambank und avit, vanwandala	Sucroeanite)
AMERICAN CHI CITA	All Strain Delta Left the Industrial All Strain Delta Left to Strain Del		- •
	- A STATE OF THE S		
		der in Betracht kommenden Tede	Betr. Anspruch Nr.
Valedoue, Re	SECURING OR ARIONALIZATION OF STREET OF STREET		
x			1-8
		, Zeile	
	35		
<b>\</b>	siehe Anspruch 1		
x	EP 0 747 409 A (BAYER AG)		1-8
	*		
ł	in der Anmeldung erwahnt	7e11e	
İ		, 20110	
Į	siehe Anspruch 1		
	DE 29 23 762 A (PLATE ROWN GMRH)		1-3.7.8
^	14. Dezember 1978		1
	siehe Seite 7, Zeile 28 - Seite 9	, Zeile 8	
	siehe Beispiele 1-4		
	-	/	
		Siehe Anhang Pateralamike	
* Besondere Ka	stegonan von angegebanen Veroffentlichungen	T Spatere Veroffertlichung, die nach de oder dem Prontstadenum veroffende	m internationalen Anmeldedatum m worden ist und mit dar
"A" Veroffentlic aber nicht	hung, die den allgemeinen Stand, der Technik deliniert, Lais besonders bedeutsam anzusehen ist	Anmaldung night kolligkert, sondern d	ur zum. Verstandnis des der
"E" álteres Doi	tument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen satum verotfenticht worden ist	Tracrie angegeben ist	
"L" Veroffentho	thung, gip depignet is), einen Prontatsanspruch zwedethalt et-	kann allein aufgrund dieser Verolfert	ichung nicht als neu oder auf
anderen u	m Recherchenbericht genannten Veroffentlichung belegt werden	"Y" Verölfentlichung von besonderer Bed	eutung; die beanspruchte Erlindun
ausgelutu "O" Verottentis	rti chung, giá sich auf eine mundliche. Offenbarung,	werden, wenn die Verolfentlichung n	rt einer oder mehreren anderen
eine Beni P* Verottentio	izung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht chung, die vor dem internationalen. Anmeidedatum, aber hach	desa Verbindung für einen Factimat	n nanehegend ist
		Absendedatum des internationalen F	Recheronemberionis
29.	Mārz 1999	08/04/1999	
Name und Pos	enachma der Internationaten Racherchandende	Bevolmachister Bediensteter	
	Europaisches Patentamit, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswick		
	Tel (+31-70) 340-2040, Tr. 31 651 epo ni. Pax: (+31-70) 340-3016	Heidenhain, R	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

tr ationales Attenzeichen
PCT/EP 98/07753

ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Bezeichnung der Veroitentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
EP 0 708 124 A (BASF SCHWARZHEIDE GMBH) 24. April 1996 siehe Anspruch 1	1,2,5,7,
	·
·	
	Bezeichnung der Verodentschung, soweit erforderbch unter Angabe der in Betracht kommenden Fode  EP 0 708 124 A (BASE SCHWARZHEIDE GMBH)  24. April 1996

1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Verortentschungen, die zur seiben Patentamilie genoren

tr. Jionalee Aktenzeichen
PCT/EP 98/07753

.m Recherchenbencht angeluhrtes Patentookument		Datum der Veröffentlichung		itgied(er) der Palentfamilie	Veröffentlichung
EP 0747408	A	11-12-1996	DE	19520731 A	12-12-1996
			CA JP	2178055 A 8337627 A	08-12-1996 24-12-1996
			US	5739252 A	14-04-1998
EP 0747409	Α	11-12-1996	DE	19520732 A	12-12-1996
			CA	2178056 A	08-12-1996
			JP	8337630 A	24-12-1996
DE 2823762	Α	14-12-1978	AT	387777 A	15-10-1978
02 2023/02	,,	2, 12 12,0	AT	350269 B	25-05-1979
EP 0708124		24-04-1996	30	4437586 A	25-04-1996
2. 0,00121			CA	2160953 A	21-04-1996
			JP	8188634 A	23-07-1996
			US	5621024 A	15-04-1997